

Филанович Антон Николаевич

**ВЛИЯНИЕ СПИНОВОГО И ФОНОННОГО АНГАРМОНИЗМОВ
НА ЭЛЕКТРОННЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЧТИ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2011

Работа выполнена на кафедре физики ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор Повзнер А.А.

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
профессор Мазуренко В.Г.
– доктор физико-математических наук,
профессор Коршунов И.Г.

Ведущая организация – Институт электрофизики УрО РАН

Защита состоится 03 февраля 2012 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул.Мира, д. 19, в ауд. I (зал Ученого Совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан « » декабря 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д. физ.-мат. наук, профессор

Г.И. Пилипенко

Примечание: отзывы на автореферат в 2-х экз., заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, д. 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета

Актуальность работы

Почти магнитные d,f-металлы, которые при легировании малым количеством ферромагнитной примеси становятся ферромагнитными, обладают аномальными электронными, магнитными и теплофизическими свойствами. При этом описание основного состояния подсистемы сильно-коррелированных d,f-электронов этих металлов с использованием «первопринципных» методов расчета электронной структуры в рамках широко известного приближения локальной плотности (L(S)DA) противоречит экспериментальным наблюдениям (например, магнитное основное состояние дельта-плутония). Дополнительный учет хаббардовских корреляций d,f-электронов и спин-орбитального взаимодействия (в методе LDA+SO+U) в ряде случаев приводит к более корректному описанию основного состояния, однако, не позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые свойства при конечных температурах. Кроме того, параметр внутриатомного кулоновского взаимодействия электронов, соотношение которого с эффективной шириной зоны определяет степень проявления кулоновских корреляций и магнитное состояние, при проведении расчетов «из первых принципов» является свободно варьируемым, что накладывает ограничения на корректность получаемых результатов.

Основная трудность описания свойств почти (ферро)магнитных металлов при конечных температурах связана с трудностями учета магнитного и решеточного ангармонизмов, приводящих к температурному переходу от паулиевской магнитной восприимчивости к кюри-вейссовской и к сильным температурным зависимостям упругих модулей, коэффициентов теплового расширения, аномалиям в фононном спектре и др. Поэтому до сих пор отсутствует количественное согласие между экспериментом и данными теоретических расчетов магнитных и электронных свойств даже для таких давно изучаемых почти (ферро)магнитных металлов, как палладий и платина. Еще более остро проблема учета решеточного и магнитного ангармонизма проявляется при изучении почти (ферро)магнитного дельта-плутония, что обусловлено возникающими в этом металле радиационными дефектами. При этом изучение электронной подсистемы плутония и его сплавов дополнительно стимулируется открытием сверхпроводящего соединения PuCoGa_5 ($T_c \sim 18,5$ K), необычные

свойства которого связывают с электронной подсистемой плутония (т.к. при замещении плутония другими актинидами сверхпроводимость исчезает).

Цель работы: развитие самосогласованных подходов к описанию влияния спинового и фононного ангармонизмов на электронную структуру, магнитные, тепловые и упругие свойства почти магнитных металлов.

Научная новизна:

1. В рамках развитой df -модели для почти магнитных f -металлов учтены хаббардовские корреляции как в системе f , так и в системе d электронов, а также обменное взаимодействие между электронами этих зон. Полученная система уравнений позволяет самосогласованно рассчитывать температурные зависимости статической спиновой магнитной восприимчивости, плотности электронных состояний, амплитуды спиновых флуктуаций с учетом эффектов температурного перераспределения электронов между f - и d -зонами, приводящих к изменению валентности.

2. Предложена новая схема проведения самосогласованных расчетов электронной структуры и магнитной восприимчивости, объединяющая первопринципный метод $L(S)DA+U+SO$ (в рамках базиса FP-LAPW) со сформулированными для почти магнитных d - и f -металлов спин-флуктуационными моделями. Разработанная процедура позволяет самосогласованно определять параметр U внутриузельного хаббардовского отталкивания $d(f)$ -электронов.

3. Выполненные для почти магнитных палладия, платины и δ -плутония ($Pu_{0.96}Ga_{0.04}$) расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний, а также магнитной восприимчивости впервые позволили самосогласованным образом описать экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости этих металлов в широком интервале температур.

4. Показано, что достаточно сильная температурная зависимость магнитной восприимчивости палладия и платины, а также разбавленных сплавов δ -плутония объясняется спиновым ангармонизмом, приводящим к расщеплению электронного спектра флуктуирующими внутренними обменными полями и к формированию температурно-индуцированных локальных магнитных моментов (ТИЛММ).

5. Разработана новая процедура оценки вкладов, связанных с фононным ангармонизмом, основанная на определении коэффициента Пуассона σ из условия наилучшего согласия между расчетной и экспериментальной температурными зависимостями среднеквадратических отклонений (СКО) атомов от положения равновесия при температурах ниже температуры Дебая.

6. В рамках единой самосогласованной схемы выполнен расчет температурных зависимостей полной теплоемкости, решеточных составляющих объемного коэффициента теплового расширения, модуля всестороннего сжатия и плотности палладия, платины и δ -плутония, что впервые позволило объяснить экспериментальные данные по теплоемкости этих металлов в широком интервале температур.

7. Показано, что спиновый и фононный ангармонизмы оказывают существенное влияние на тепловые и упругие свойства почти магнитных металлов.

Научное и практическое значение

Выяснение природы аномалий свойств почти магнитных металлов имеет исключительно важное научное и практическое значение, поскольку на их основе возможно создание новых функциональных материалов. Например, на основе сплавов Fe-Pd и Fe-Pt создаются ферромагнитные материалы с памятью формы. Кроме того, данные о теплофизических и упругих свойствах палладия необходимы при проектировании прецизионных механических устройств, создаваемых на его основе. Исследование физических свойств платины представляет интерес, в частности, для получения уравнения её состояния, поскольку платина часто используется в качестве эталона при проведении экспериментов под высоким давлением. Особый интерес представляет плутоний (в первую очередь, его δ -фаза), поскольку он является стратегически важным элементом для ядерной энергетики. Известно, что на свойства плутония сильное влияние оказывают дефекты, возникающие вследствие эффектов радиоактивного самооблучения, при этом на настоящий момент времени остается актуальным создание моделей, которые бы должным образом позволяли количественно описывать влияние радиационных дефектов на свойства трансурановых металлов и сплавов на их основе. При этом представляет интерес теоретическое

исследование и моделирование свойств δ -плутония, которое позволит осуществить оценку свойств «бездефектного» металла и на основе получаемых результатов судить о влиянии радиационных дефектов.

Развитие спин-флуктуационных моделей, учитывающих хаббардовские корреляции в системе f- и d-электронов, а также обменное взаимодействие между электронами этих зон представляет существенный научный интерес, поскольку такие модели позволяют объяснить наблюдаемые на эксперименте температурные зависимости электронных и магнитных свойств не только δ -плутония, но и других недостаточно изученных 5f и 4f систем. В частности, развитие df-модели необходимо для выяснения природы сверхпроводимости в активно обсуждаемой группе соединений со структурой $\text{HoCoGa}_5(115)$ (в особенности, PuCoGa_5).

Автор выносит на защиту следующие положения:

1. Спин-орбитальное взаимодействие, учитываемое в рамках метода LDA+U+SO для почти ферромагнитных Pd и Pt, приводит к уменьшению величины фактора обменного усиления магнитной восприимчивости их основного состояния, причем влияние спин-орбитального взаимодействия существенно усиливается при переходе от палладия к платине.

2. Обусловленное магнитным ангармонизмом расщепление электронного спектра флуктуирующими внутренними обменными полями в почти магнитных d-металлах приводит к формированию температурно-индуцированных локальных магнитных моментов, которые обеспечивают переход от паулиевской к кюри-вейссовской температурной зависимости спиновой магнитной восприимчивости этих металлов.

3. Необычные температурные зависимости магнитной восприимчивости δ -плутония объясняются большим (до 70%) орбитальным вкладом и спиновым вкладом, температурная зависимость которого обусловлена образованием температурно-индуцированных локальных магнитных моментов, возникающих вследствие проявления магнитного ангармонизма в δ -плутонии.

4. Вследствие расщепления электронного спектра δ -плутония флуктуирующими внутренними обменными полями, увеличивающегося с ростом

температуры, орбитальный вклад в магнитную восприимчивость δ -плутония становится температурно-зависимым.

5. Спиновые флуктуации, возникающие в условиях магнитного ангармонизма, обуславливают повышенные значения и нелинейные температурные зависимости электронной теплоемкости почти магнитных металлов.

6. Существенное влияние на теплофизические и упругие свойства почти магнитных d- и f-металлов оказывают эффекты фононного ангармонизма.

7. Основным фактором, обуславливающим стабилизацию дельта фазы плутония относительно его альфа фазы, является увеличение решеточной энтропии при переходе от альфа к дельта фазе.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования докладывались на следующих конференциях:

1. X International conference «Condensed Matter and Materials Physics - CMMP10» (United Kingdom, University of Warwick, December 2010)
2. X и XI Международных семинарах «Фундаментальные свойства плутония» (Саров, июль 2010 и Снежинск, сентябрь 2011)
3. Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г. Махачкала, ноябрь 2010)
4. V и VI Всероссийских научно-технических конференциях «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, ноябрь 2009 и октябрь 2011)

Личный вклад автора

На всех этапах работы (литературный обзор, постановка задачи, получение и обсуждение результатов) автором внесен значимый вклад. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация полученных результатов были проведены совместно с научным руководителем.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 7 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные системы цитирования Scopus и ISI Web Of Science. Список работ диссертанта приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, четырех

глав, заключения и списка цитируемой литературы. Она изложена на 168 страницах, включая 42 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 122 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и научная новизна полученных результатов, формулируются цели и задачи диссертационного исследования.

В первой главе приводится обзор литературных источников, посвященных особенностям электронной структуры и физических свойств почти ферромагнитных металлов (ПММ), а также теоретическим подходам, позволяющим осуществлять расчет этих свойств.

В разделе 1.1. обобщаются экспериментальные сведения, указывающие на аномальные свойства ПММ, обсуждается роль спиновых флуктуаций, магнитного и фононного ангармонизмов в формировании этих свойств. В частности, обсуждаются необычные температурные зависимости магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости таких ПММ, как палладий, платина и δ -плутоний [1], [2], инварный эффект и сильные температурные зависимости упругих свойств δ -плутония [3] и др. На основании проведенного анализа делается заключение о том, что для корректного описания электронных и магнитных свойств ПММ необходимо развитие моделей, способных учесть эффекты, связанные с сильной корреляцией электронов, а для проведения корректного расчета теплофизических и упругих свойств ПММ необходимо учитывать эффекты, связанные как с магнитным, так и с фононным ангармонизмами.

Раздел 1.2 посвящен обзору методов, позволяющих выполнять расчет теплофизических и упругих свойств ПММ с учетом влияния на них фононного (решеточного) ангармонизма. В разделе 1.3 осуществляется анализ спин-флуктуационных теорий, выступающих в роли средства для описания электронных и магнитных свойств ПММ при конечных температурах.

В разделе 1.4 рассматривается теория функционала электронной плотности (DFT) [4] как современный метод расчета электронных свойств ПММ в основном состоянии. Кратко описываются приближения $L(S)DA$ и $L(S)DA+SO+U$, а также метод присоединенных плоских волн $FP-L/APW+I.O.$ [5].

В заключение первой главы формулируются задачи диссертационной работы.

Во второй главе развивается обобщенная $s(p)d$ -модель для почти магнитных d -металлов, где подсистема d -электронов описывается моделью Хаббарда и дополнительно учитывается влияние sd -обменного взаимодействия на подсистему невзаимодействующих между собой s - и p - электронов. Показано, что на основе гамильтониана общего вида для многоэлектронного кристалла можно получить гамильтониан обобщенной $s(p)d$ -модели Хаббарда вида

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_h, \quad (1)$$

где H_0 – гамильтониан невзаимодействующих sp - ($l=s$) и d - ($l=d$) электронов, H_{int} – гамильтониан взаимодействия, включающий в себя внутриузельное хаббардовское отталкивание d -электронов, а также межузельное обменное взаимодействие sp - ($l=1$) и d - ($l=2$) электронов, H_h – слагаемое зеемановского типа, описывающее взаимодействие спина электрона с внешним магнитным полем.

Для вычисления статистической суммы обобщенной $s(p)d$ -модели используется преобразование Стратоновича-Хаббарда, позволяющее свести многочастичную задачу о движении взаимодействующих электронов к одночастичной задаче о движении электрона в поле случайного потенциала, обусловленного флуктуациями внутренних обменного и зарядового полей. Выполнен расчет квантово-статистических средних, фигурирующих в получаемом для статистической суммы выражении, с использованием теоремы Вика и суммирования получаемых при этом рядов в приближении однородных локальных полей. Полученные выражения учитывают эффекты спин-ангармонизма в произвольных порядках по величине взаимодействия спин-флуктуационных мод. Функциональные интегралы по случайным обменным и зарядовым полям вычислены методом перевала. С использованием условия электронейтральности показано, что плотности состояний sp - и d -электронов претерпевают спин-флуктуационные перенормировки и имеют вид

$$g^{(d)}(\varepsilon) = \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(d)}(\varepsilon + U\Delta n_d/2 + \alpha Um), \quad g^{(s)}(\varepsilon) = \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(s)}(\varepsilon + \alpha(J^2/4U)m), \quad (2)$$

где U – параметр хаббардовского отталкивания d -электронов, J – однородная

часть межузельного sd-обменного взаимодействия, m – среднеквадратическая амплитуда спиновых флуктуаций в d-зоне, Δn_d – изменение числа электронов d-зоны, $g_0^{(l)}(\varepsilon)$ – «одноэлектронная» плотность состояний sp- ($l=1$) или d- ($l=2$) электронов, определяемая в рамках L(S)DA+U+SO, $\alpha=\pm 1$.

Получено выражение для однородной магнитной восприимчивости, включающее слагаемые вида:

$$\chi = \chi^{(d)} + \chi^{(s)} + J\chi^{(s)}\chi^{(d)}, \quad (3)$$

где $\chi^{(l)}$ – восприимчивость электронов l -ой зоны.

Получено выражение для термодинамического потенциала (ТДП) электронной подсистемы, включающее коэффициенты спиновой жесткости d- и s(p)-электронов, которые характеризуют степень проявления магнитного ангармонизма:

$$\kappa^{(d)} = \partial^2 \Phi_{el} / \partial \xi_d^2 = U(\chi_{\perp}^{(d)} - \chi_{\parallel}^{(d)}) / \xi_d^2, \quad \kappa^{(sp)} = \partial^2 \Phi_{el} / \partial \xi_{sp}^2 = \frac{J^2}{4U}(\chi_{\perp}^{(sp)} - \chi_{\parallel}^{(sp)}) / \xi_{sp}^2, \quad (4)$$

где ξ_l^2 – средний квадрат модуля случайного обменного поля на узле.

Далее развивается новая схема проведения самосогласованных расчетов электронной структуры и магнитной восприимчивости, объединяющая первопринципный метод L(S)DA+U+SO (в рамках базиса FP-LAPW) со сформулированной s(p)d-моделью. Данная схема позволяет самосогласованным образом определить значение параметра U , оказывающего сильное влияние на электронную структуру. Самосогласование достигается за счет того, что магнитная восприимчивость вычисляется с использованием плотности электронных состояний, полученных при том же значении U , что и в расчете магнитной восприимчивости.

Для расчета основного состояния использовался программный пакет Elk [6]. Были получены следующие значения параметров электронной структуры: $U=0,78$ эВ, $J_H=0,44$ эВ, $J=0,1$ эВ, $B=0,35$, $X=0,02$ для палладия и $U=1,02$ эВ, $J_H=0,51$ эВ, $J=0,1$ эВ, $B=1,4$, $X=0,1$ для платины. На рис. 1 представлены результаты расчета парциальных электронных плотностей основного состояния палладия и платины, полученные в рамках предложенной схемы. Самосогласованный расчет плотности электронных состояний выполнялся в приближении L(S)DA+U+SO,

однако с целью определить роль различных взаимодействий в формировании основного состояния почти магнитных d-металлов, их плотности состояний были вычислены также в приближениях L(S)DA и L(S)DA+SO. Сопоставление плотностей состояний, полученных в различных приближениях, показало, что изменение параметра U оказывает существенное влияние на значение плотности состояний на уровне Ферми, которое влияет на фактор Стонера и, соответственно, на магнитную восприимчивость. Также было получено, что спин-орбитальное взаимодействие более существенно влияет на плотность состояний платины, чем палладия, что отражает их положение в Периодической системе.

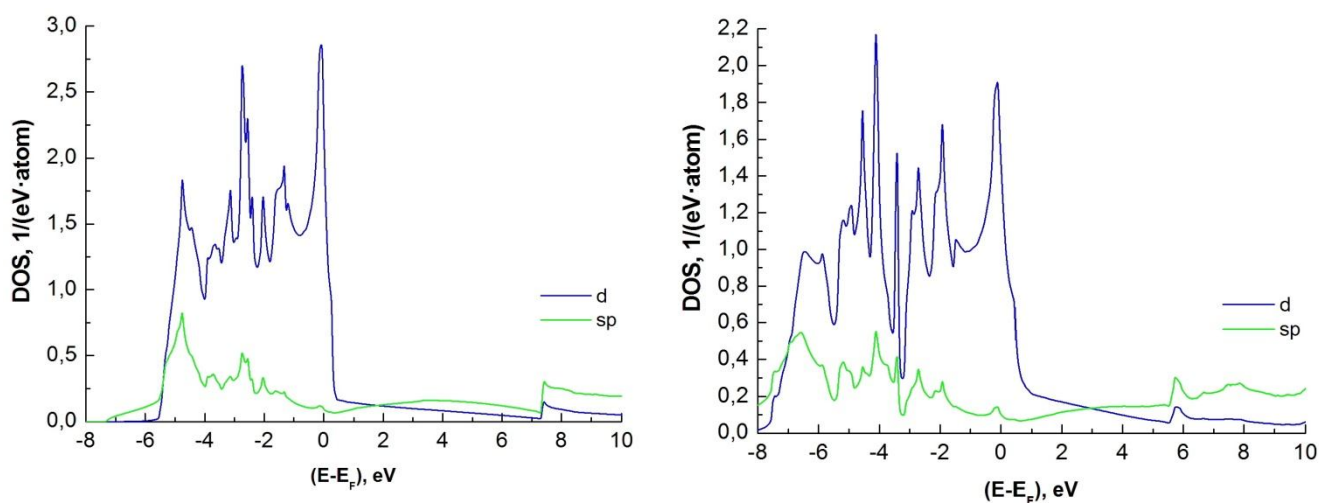


Рис. 1. Парциальная плотность электронных состояний палладия (слева) и платины (справа).

На рис. 2 показаны результаты самосогласованного расчета температурных зависимостей магнитной восприимчивости палладия и платины. Видно, что в рамках разработанной модели удалось получить хорошее согласие с экспериментальными данными для обоих металлов, в частности, воспроизведен низкотемпературный пик на температурной зависимости магнитной восприимчивости палладия. Эти результаты получены за счет спин-флуктуационной перенормировки фактора обменного усиления, возникающей вследствие расщепления электронного спектра во флуктуирующих обменных полях, которое приводит к формированию температурно-индуцированных локальных магнитных моментов. Данный эффект обусловлен сильным магнитным ангармонизмом палладия и платины, который сопровождается переходом от паулиевской к кюри-вейссовской температурной зависимости магнитной восприимчивости. Изменение степени магнитного ангармонизма с

температурой продемонстрировано на приведенных в тексте диссертации температурных зависимостях коэффициентов спиновой жесткости палладия и платины, которые имеют нелинейный характер.

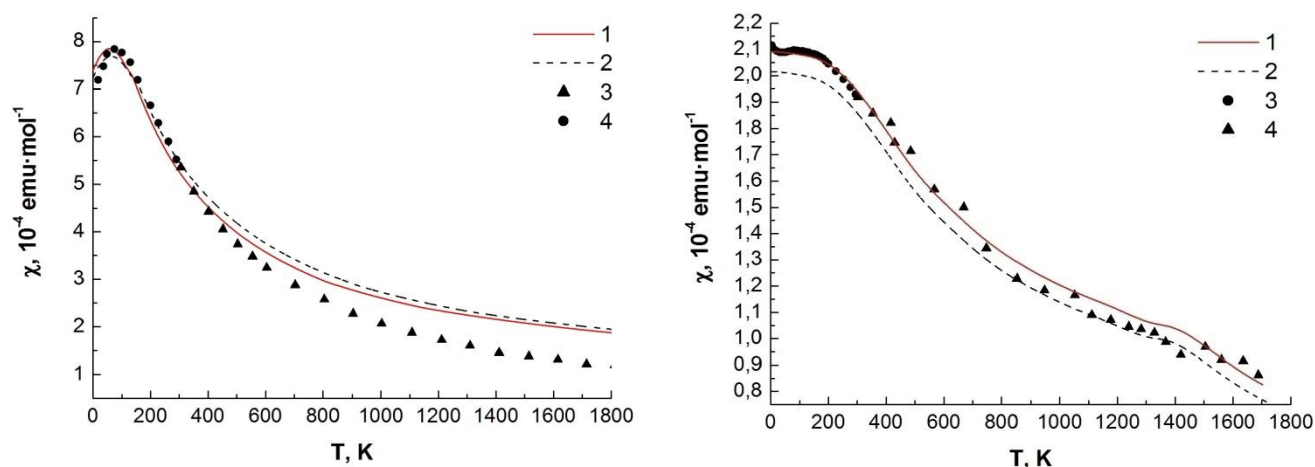


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости палладия (слева) и платины (справа): 1 – расчет в настоящей работе, 2 – расчет без учета температурного перераспределения электронов между $s(p)$ и d -состояниями, 3, 4 – экспериментальные данные.

Также во второй главе приводятся результаты расчета температурных зависимостей плотностей состояний d -электронов, проявляющихся в расщеплении пиков на плотности состояний, т.е. магнитный ангармонизм оказывает влияние на электронную структуру почти магнитных d -металлов.

В третьей главе развивается обобщенная $s(p)df$ -модель для почти магнитных f -металлов. В рамках этой модели гамильтониан системы записывается в аддитивной форме, аналогичной (1). В отличие от обобщенной $s(p)d$ -модели для почти магнитных d -металлов в гамильтониан взаимодействия H_{int} $s(p)df$ -модели входят два слагаемых, описывающих внутриузельное отталкивание электронов (dd - и ff -взаимодействие) в рамках модели Хаббарда, а также учитывается межузельное обменное взаимодействие f - и d -электронов. Статистическая сумма вычисляется с использованием методики, аналогичной использованной во второй главе. При этом в отличие от $s(p)d$ -модели применение преобразования Стратоновича-Хаббарда приводит к возникновению двух случайных зарядовых полей. Показано, что плотности состояний d - и f -электронов претерпевают спин-флуктуационные перенормировки и имеют вид

$$g^{(l)}(\varepsilon) = \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\varepsilon + \alpha U^{(l)} m^{(l)} + U^{(l)} n^{(l)} / 2), \quad (5)$$

где $g_0^{(l)}(\varepsilon)$ – одноэлектронная плотность состояний f- ($l=3$) или d- ($l=2$) электронов, определяемая в рамках L(S)DA+U+SO, $U^{(l)}$, $m^{(l)}$ и $n^{(l)}$ – константа внутриатомного хаббардовского взаимодействия, амплитуда спиновых флуктуаций и изменение числа электронов для f- ($l=3$) и d- ($l=2$) зоны, соответственно.

При получении величины полной магнитной восприимчивости f-металлов был учтен орбитальный вклад χ_{orb} , которым в случае плутония, рассматриваемого в настоящей работе, пренебрегать нельзя:

$$\chi = \chi_s + \chi_{orb}, \quad (6)$$

$$\chi_{orb} = \sum_{l,\alpha,\alpha'} \frac{n^{(l)} [N^{(l)} - n^{(l)} / 2]}{N^{(l)} (\Delta^{(l)} + U^{(l)} m^{(l)} (\alpha - \alpha'))}, \quad (7)$$

$N^{(l)}$ – величина орбитального вырождения состояний l -ой зоны ($l=f,d$), $\Delta^{(l)}$ – среднее энергетическое расстояние между энергиями мультиплетов l -ой зоны, которые расщепляются за счет кулоновского и спин-орбитального взаимодействия. В спиновую восприимчивость χ_s входят следующие составляющие:

$$\chi_s = \chi^{(f)} + \chi^{(d)} + \chi^{(sp)} + J \chi^{(f)} \chi^{(d)}, \quad (8)$$

где J – однородная часть межузельного f-d-обменного взаимодействия.

Получены выражения для ТДП электронной подсистемы и коэффициентов спиновой жесткости f- и d-электронов, характеризующих степень проявления магнитного ангармонизма:

$$\kappa^{(l)} = \partial^2 \Phi_{el} / \partial \xi_l^2 = U^{(l)} (\chi_{\perp}^{(l)} - \chi_{\parallel}^{(l)}) / \xi_l^2. \quad (9)$$

В разделе 3.5 осуществляется самосогласованный расчет плотностей электронных состояний и температурной зависимости магнитной восприимчивости стабилизированной δ -фазы плутония (на примере разбавленных сплавов $\text{Pu}_{1-x}\text{Ga}_x$) путем применения схемы, предложенной в главе II, к развитой s(p)df-модели. С целью оценки влияния различных типов взаимодействия на электронную структуру расчет основного состояния δ -плутония был выполнен не только в приближении L(S)DA+SO+U, но также в рамках L(S)DA и L(S)DA+SO. Было получено, что в отсутствие учета спин-орбитального взаимодействия и

внутриатомного хаббардовского отталкивания 5f-электронов (приближение L(S)DA) основное состояние δ -плутония является ферромагнитным, что не подтверждается экспериментальными данными [7] и откуда следует, что при исследовании основного состояния 5f-металлов необходимо учитывать вышеупомянутые взаимодействия.

Результат расчета плотности электронных состояний δ -плутония $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ при использовании найденного самосогласованным образом значения параметра $U^{(f)}=2,67$ эВ показан на рис. 3 в сопоставлении с плотностью состояний δ -плутония, полученной в работе [8] при значении $U^{(f)}=2,5$ эВ и с использованием в качестве базисных функций линейаризованных молекулярных орбиталей (LMTO).

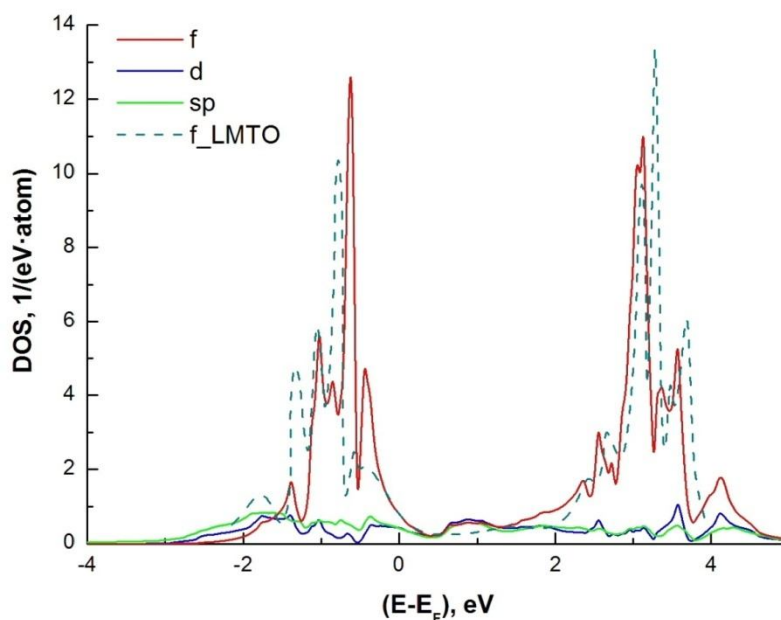


Рис. 3. Парциальная плотность электронных состояний δ -плутония

Анализ полученных температурных зависимостей коэффициентов спиновой жесткости f- и d-электронов показал, что для подсистемы f-электронов δ -плутония характерен существенный магнитный ангармонизм, что также подтверждается рассчитанными температурными зависимостями плотностей состояний f-электронов, которые претерпевают расщепление исходных пиков с ростом температуры.

На рис. 4 представлены результаты расчета температурных зависимостей магнитной восприимчивости двух сплавов δ -плутония – $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ и $\text{Pu}_{0.957}\text{Ga}_{0.043}$. Согласие с экспериментальными данными по этим сплавам было получено при различных значениях энергии Ферми ($-0,02$ эВ в случае $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ и $0,02$ эВ в

случае $\text{Pu}_{0.957}\text{Ga}_{0.043}$) и единых значениях параметров внутриатомного межэлектронного взаимодействия: $U^{(f)}=2,67$ эВ, $U^{(d)}=1,8$ эВ, $J_H=0,5$ эВ.

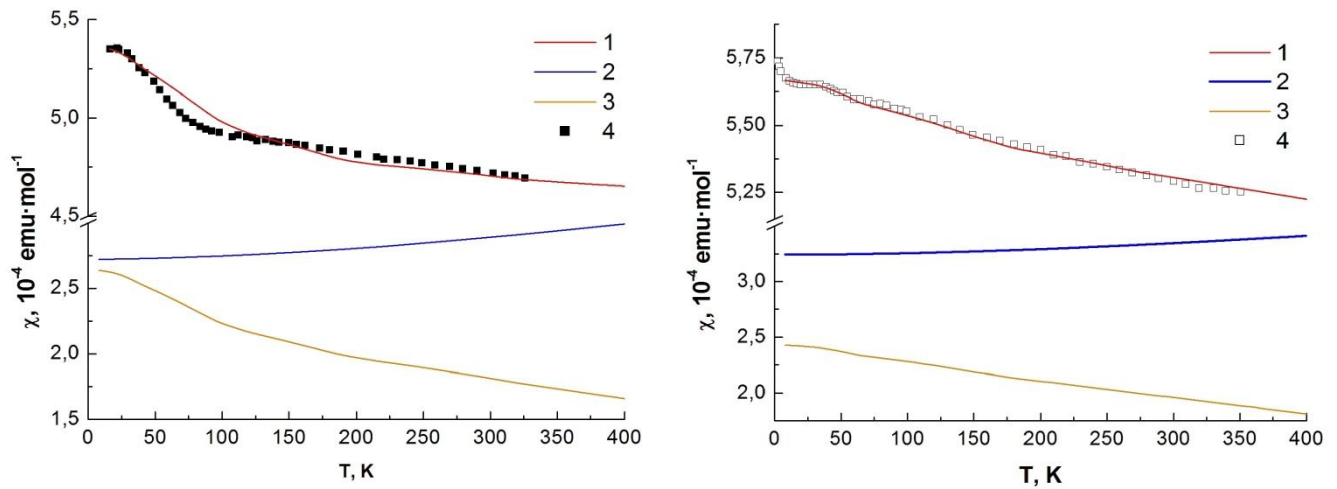


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости — $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ (слева) и $\text{Pu}_{0.957}\text{Ga}_{0.043}$ (справа). Линии — результат расчета в настоящей работе: 1 — полная величина восприимчивости, 2 — орбитальная составляющая, 3 — спиновая составляющая. Символы — экспериментальные данные.

Как видно из рис. 4, магнитная восприимчивость δ -плутония складывается из большого орбитального вклада (до 70%) и спинового вклада, возникающего вследствие формирования температурно-индуцированных локальных магнитных моментов. Кроме того, обусловленное магнитным ангармонизмом расщепление электронного спектра δ -плутония приводит к температурной зависимости орбитального вклада в восприимчивость, который обычно считается температурно-независимым. Также в разделе 3.5 обсуждается возможность возникновения ферромагнитного основного состояния δ -плутония за счет сдвига энергии Ферми, которое может быть обусловлено внешними воздействиями.

В четвертой главе осуществляется развитие самосогласованной термодинамической модели твердого тела [9] для расчета температурных зависимостей теплофизических и упругих свойств почти магнитных металлов. В рамках этой модели термодинамический потенциал (ТДП) модели записывается в аддитивном виде $\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph} + \Phi_{el}$, где $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — «постоянная» часть ТДП, не зависящая от температуры и являющаяся функцией давления, $\Phi_{ph} = \Phi_{ph}(\theta, T)$ — решеточная (фононная) часть ТДП, $\Phi_{el} = \Phi_{el}(T)$ — составляющая ТДП, связанная с электронной подсистемой. Составляющая Φ_{el} , выражения для которой получены в

главах II и III на основе развитых обобщенных $s(p)d$ - и $s(p)df$ -моделей, учитывается только при расчете теплоемкости и выглядит различным образом для почти магнитных d - и f -металлов. Решеточная часть ТДП выглядит идентично как в случае d -, так и в случае f -металлов:

$$\Phi_{ph}(\theta, T) = 3R \left(\frac{3}{8} \theta + T \phi(z) \right), \quad (10)$$

где θ – температура Дебая, $z = \theta/T$, $\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$, $D(z)$ – стандартная табулированная функция Дебая. В отличие от классической дебаевской схемы в рамках самосогласованной термодинамической модели температура Дебая является функцией температуры и давления и выражается через физические свойства:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A^2)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Xi^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (11)$$

где Ξ – вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ , μ – молярная масса; K – модуль всестороннего сжатия (МВС), V – молярный объем, \hbar , k_B , N_A – постоянные Планка, Больцмана и Авогадро, соответственно.

В разделе 4.1 показано, что при определении коэффициента Пуассона, оказывающего сильное влияние на температуру Дебая θ , на основе данных по упругим модулям, возникают существенные трудности. Поэтому предлагается новый способ оценки коэффициент Пуассона и других параметров модели: сначала определяется σ из условия наилучшего согласия между расчетной и экспериментальной температурными зависимостями среднеквадратического отклонения (СКО) атомов от положения равновесия $\langle U^2(T) \rangle$ при $T < \theta$, а затем осуществляется оценка обобщенных параметров Грюнайзена γ_σ , γ_σ^* , γ_{K0} , γ_{K0}^* из условия максимального согласия расчетных и экспериментальных данных по теплофизическим и упругим свойствам.

Далее в разделе 4.3 излагаются полученные выражения для электронной теплоемкости почти магнитных d -металлов, результаты выполненных самосогласованных расчетов теплофизических и упругих свойств палладия и платины. Приводятся графики температурных зависимостей молярной теплоемкости (рис. 5), СКО атомов от положения равновесия, решеточных

составляющих объемного коэффициента теплового расширения, модуля всестороннего сжатия, температуры Дебая, плотности. Полученные температурные зависимости находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными в широком интервале температур. Также приводятся графики температурных зависимостей коэффициентов электронной теплоемкости $\zeta(T)$, рассчитанных с помощью выражений, полученных в рамках развитой в главе II спин-флуктуационной $s(p)d$ -модели. Как для палладия, так и для платины получено, что ζ сильно уменьшается с ростом температуры, причем зависимость более существенна в случае палладия. Показано также, что расчет полной величины молярной теплоемкости для палладия и платины в рамках независимого от температуры коэффициента электронной теплоемкости ζ приводит к некорректным результатам, в то время как использование полученных в работе зависимостей $\zeta(T)$ позволяет описать экспериментальные данные в широком интервале температур (см. рис. 5). Этот факт свидетельствует о существенном влиянии магнитного ангармонизма на теплофизические свойства почти магнитных d -металлов.

С целью выяснения роли фононного ангармонизма в формировании теплофизических свойств почти магнитных d -металлов был выделен ангармонический вклад в теплоемкость палладия и платины путем вычитания решеточной теплоемкости C_v , рассчитанной в гармоническом приближении при постоянной температуре Дебая θ , из решеточной теплоемкости C_p , рассчитанной с помощью развитой модели. Получено, что для обоих рассматриваемых металлов ангармонический вклад в теплоемкость при высоких температурах ($T \geq 0,75T_M$, где T_M – температура плавления) сопоставим с электронным, а в области предплавления превышает его. На важность учета ангармонических эффектов при анализе теплофизических свойств почти магнитных d -металлов указывают также полученные температурные зависимости СКО атомов от положения равновесия, которые при высоких температурах существенно отклоняются от зависимостей, рассчитанных в гармоническом приближении. Кроме того, были получены достаточно большие значения и нелинейные температурные зависимости

параметра Грюнайзена твердого тела $\Gamma = -\partial \ln \theta / \partial \ln V$ палладия и платины, который характеризует степень проявления фононного ангармонизма.

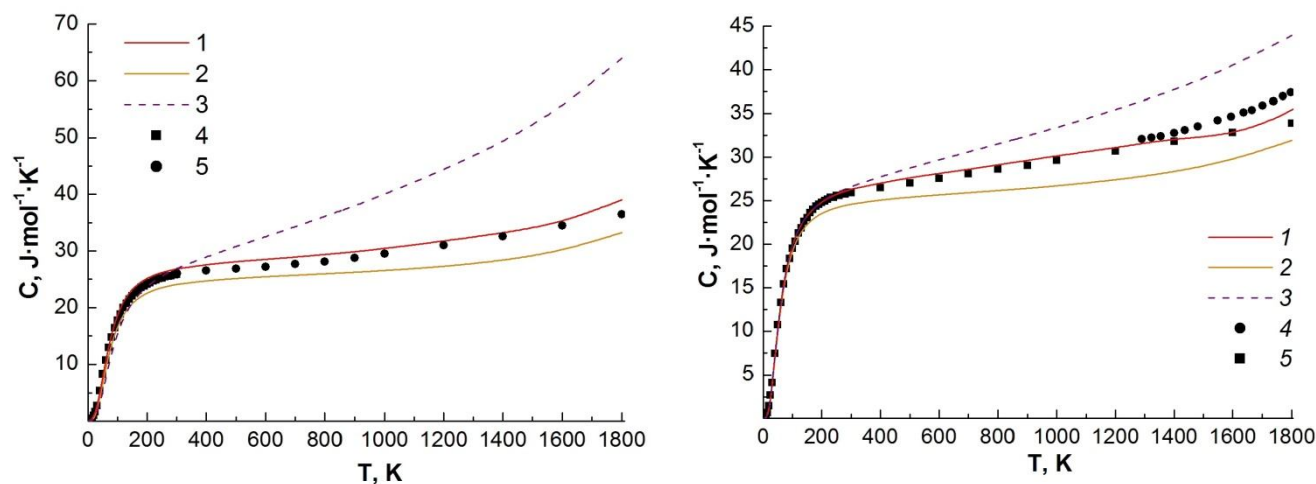


Рис. 5. Температурная зависимость молярной теплоемкости палладия (слева) и платины (справа). Линии – результат расчета в настоящей работе: 1 – полная величина теплоемкости, 2 – решеточная составляющая, 3 – расчет полной теплоемкости в приближении постоянства ζ . Символы 4,5 – экспериментальные данные.

В разделе 4.4 получены выражения для электронной теплоемкости почти магнитных f-металлов, приводятся результаты выполненных самосогласованных расчетов теплофизических и упругих свойств стабилизированной δ -фазы плутония на примере разбавленного сплава $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. Приводятся графики температурных зависимостей молярной теплоемкости (рис. 6а), СКО атомов от положения равновесия, решеточных составляющих объемного коэффициента теплового расширения (рис. 6б), модуля всестороннего сжатия, температуры Дебая, плотности. Показано, что коэффициент электронной теплоемкости $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ претерпевает существенную спин-флуктуационную перенормировку и демонстрирует достаточно сильную температурную зависимость. Как видно из рис. 6а, при использовании «одноэлектронного» значения для ζ , получаемого по формуле $\pi^2 k_B^2 g(\varepsilon_F) T / 3$, где $g(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, не удастся получить даже удовлетворительное согласие с экспериментальной температурной зависимостью. Это свидетельствует о существенном влиянии на тепловые свойства $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$ спиновых флуктуаций, возникающих в условиях магнитного ангармонизма. На это влияние указывает также аномальный электронный вклад в объемный коэффициент теплового расширения δ -плутония

(рис. 6б), связь которого со спин-флуктуационными эффектами обсуждалась также в [10].

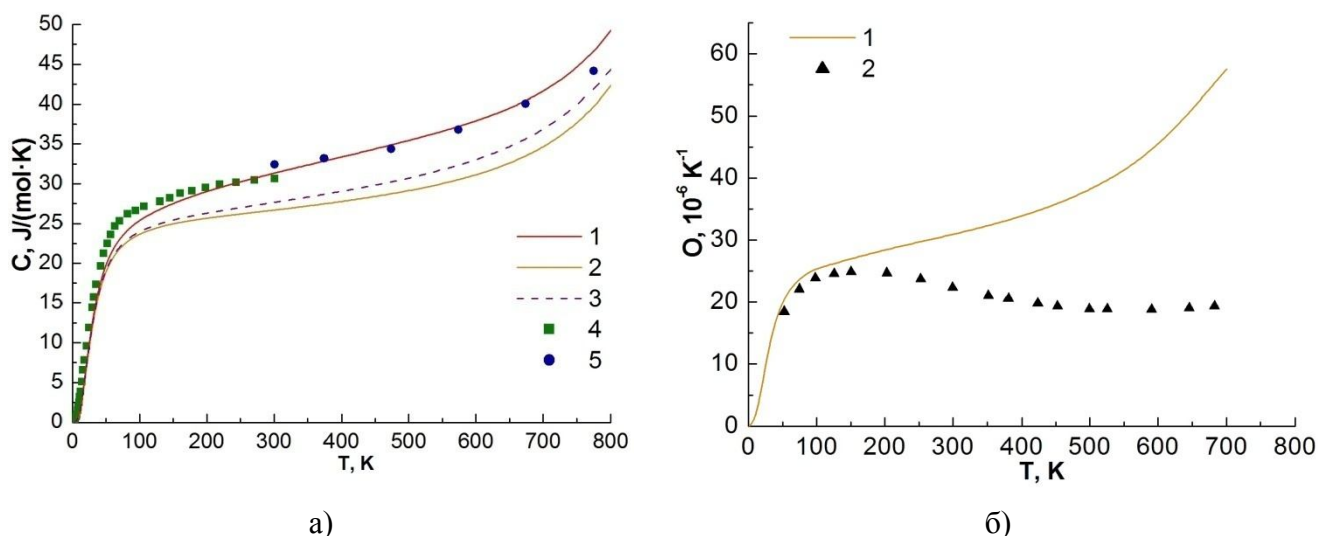


Рис. 6. а) Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$. Линии – результат расчета в настоящей работе: 1 – полная величина теплоемкости, 2 – решеточная составляющая, 3 – расчет полной теплоемкости в приближении постоянства ζ . Символы 4,5 – экспериментальные данные. б) Температурная зависимость ОКТР $\text{Pu}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$: 1 – решеточная составляющая (результат расчета в настоящей работе), 2 – экспериментальные данные.

Выполнено сравнение выделенного ангармонического вклада в теплоемкость δ -плутония с его электронной составляющей теплоемкости, которое показало, что фононный ангармонизм играет существенную роль в формировании теплофизических свойств δ -плутония при высоких температурах. Кроме того, было получено, что аномально сильная температурная зависимость МВС δ -плутония объясняется, в большей степени, его решеточной составляющей, что также указывает на сильный фононный ангармонизм. Также в разделе 4.4 обсуждается вопрос о причинах стабилизации δ -фазы плутония относительно его α -фазы в области низких температур. Показано, что вследствие большего значения коэффициента Пуассона δ -фазы и меньших значений её модуля всестороннего сжатия решеточная энтропия δ -фазы существенно выше чем в случае α -фазы, что является основным фактором, приводящим к стабилизации δ -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОоды:

В диссертационной работе исследовалось влияние магнитного и фононного ангармонизмов на электронные, магнитные и тепловые свойства почти магнитных

d- и f-металлов, выражающееся в расщеплении электронных спектров во флуктуирующих обменных полях, образовании температурно-индуцированных локальных магнитных моментов и возникновении температурной зависимости упругих модулей и температуры Дебая. Среди конкретных результатов работы целесообразно выделить следующие:

1. Развита обобщенная df-модель для почти магнитных f-металлов, в рамках которой модель Хаббарда используется для описания как f-, так и d- электронов, а также учитывается обменное взаимодействие между ними. На основе сформулированной df-модели получена система уравнений, позволяющая выполнять расчет температурных зависимостей статической спиновой магнитной восприимчивости, амплитуды спиновых флуктуаций и плотности электронных состояний с учетом эффектов температурного перераспределения электронов между f и d зонами.

2. На основе разработанной схемы, объединяющей «первопринципный» метод $L(S)DA+U+SO$ (в рамках базиса FP-L/APW+l.o.) с обобщенными $s(p)d$ - и $s(p)df$ -моделями Хаббарда, выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры и температурных зависимостей магнитной восприимчивости почти магнитных d- и f-металлов, которые позволили объяснить экспериментальные данные по магнитной восприимчивости палладия, платины и δ -плутония, а также определить параметр U внутриузельного хаббардовского отталкивания.

3. Показано, что в случае d-металлов учет спин-орбитального взаимодействия (COB) и хаббардовских корреляций при расчете основного состояния (в приближении LSDA+U+SO) не приводит к качественному изменению электронной структуры, при этом влияние спин-орбитального взаимодействия увеличивается при переходе от палладия к платине. В случае же трансурановых f-металлов (разбавленных сплавов δ -плутония) учет COB и хаббардовских корреляций имеет принципиальное значение при расчете электронной структуры их основного состояния.

4. Коэффициенты спиновой жесткости электронов почти магнитных металлов демонстрируют достаточно сильные нелинейные температурные зависимости, что является указанием на заметное температурное изменение магнитного ангармонизма этих металлов.

5. Магнитный (спиновый) ангармонизм почти магнитных металлов приводит к расщеплению их электронных спектров, которое увеличивается с ростом температуры.

6. Переход к кюри-подобной температурной зависимости магнитной восприимчивости ПММ обусловлен формированием температурно-индуцированных локальных магнитных моментов, возникающих вследствие магнитного ангармонизма.

7. Магнитный (спиновый) ангармонизм приводит к тому, что коэффициент электронной теплоемкости почти магнитных d- и f-металлов в температурном интервале их существования претерпевает существенные изменения: в 2 раза для δ -плутония и примерно в 5 раз для палладия и платины.

8. Предложен новый способ определения термодинамических параметров, характеризующих решеточный ангармонизм, который позволяет более корректно определять коэффициент Пуассона и обобщенные параметры Грюнайзена.

9. На основе полученных значений для параметров решеточного ангармонизма и электронной теплоемкости палладия, платины и разбавленных сплавов δ -плутония объяснены экспериментальные данные по температурным зависимостям молярной теплоемкости этих ПММ в широком интервале температур.

10. Обнаружен достаточно большой электронный вклад в ОКТР почти магнитных металлов. При этом в случае палладия и платины электронный вклад положителен, а в случае δ -плутония – отрицателен.

11. Обнаружены достаточно большие значения параметра Грюнайзена, а также сильные температурные зависимости решеточной составляющей модуля всестороннего сжатия и параметра Грюнайзена исследуемых ПММ, что свидетельствует о существенном влиянии фононного ангармонизма на тепловые и упругие свойства ПММ.

12. При высоких температурах ($T \geq 0,75T_M$, где T_M – температура плавления) ангармонический вклад в теплоемкость ПММ становится сопоставим с вкладом электронной подсистемы, что указывает на важность учета ангармонических эффектов при описании теплофизических свойств ПММ в широком интервале температур.

13. Стабилизацию δ -фазы плутония относительно его α -фазы обуславливают, главным образом, значительно большая решеточная энтропия δ -фазы, а также возникающий в δ -фазе магнитный ангармонизм.

14. Показано, что при низких температурах решеточный ангармонизм проявляется сильнее в случае d-металлов (палладий и платина), однако для δ -плутония (f-металл) степень решеточного ангармонизма быстро увеличивается с ростом температуры и становится больше, чем в d-металлах при температурах, близких к области плавления.

Список работ автора по теме диссертации

1. Филанович А.Н., Повзнер А.А., Бодряков В.Ю., Циовкин Ю.Ю., Дремов В.В. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства стабилизированной дельта-фазы плутония // Письма в ЖТФ. - 2009. - Т. 35. - В 20. - С. 1-9.
2. Повзнер А.А., Филанович А.Н., Конева Е.С. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства палладия // Теплофизика высоких температур. - 2010. - Т. 48., №3. - С. 378-382.
3. Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. Электронная структура и магнитная восприимчивость почти магнитных металлов (на примере палладия и платины) // Физика твердого тела. - 2010. - Т. 52. - Вып. 10. - С. 1879-1884.
4. Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. Особенности электронной структуры и магнитной восприимчивости дельта-плутония // Письма в ЖТФ. 2010. - Т. 36. - Вып. 23. - С. 47-54.
5. Filanovich A.N., Povzner A.A., Volkov A.G. The peculiarities of δ -plutonium electronic structure and magnetic susceptibility // Journal of Physics: Conference Series. 2011. - V. 286. - 012047.
6. Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. Влияние фононного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного δ -плутония // Физика твердого тела. - 2011. - Т. 53. - Вып. 9. - С. 1672-1678.
7. Повзнер А.А., Филанович А.Н. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства платины // Теплофизика высоких температур. - 2011. - Т. 49. - №5. - С. 695-700.

8. Повзнер А.А., Филанович А.Н., Конева Е.С. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства палладия // Физические свойства металлов и сплавов: сборник трудов V Российской научно-технической конференции. Ч. 1. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. - С. 94.
9. Filanovich A.N., Povzner A.A., Volkov A.G. The peculiarities of δ -plutonium electronic structure and magnetic susceptibility // Condensed Matter and Materials Physics CMMP10: programme and abstract book: 14-16 December 2010. - UK, University of Warwick, 2010. - P. 167.
10. Филанович А. Н., Повзнер А. А., Циовкин Ю. Ю., Дремов В. В. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства стабилизированной δ -фазы плутония // Фундаментальные свойства плутония: сборник тезисов X Международного семинара: 12-16 июля, 2010. - Саров: Изд-во РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010. - С. 243.
11. Филанович А.Н., Повзнер А.А. Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства α -плутония // Фундаментальные свойства плутония: сборник тезисов XI Международного семинара: 12-16 сентября, 2011. - Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2011. - 242 с. - С. 190.
12. Повзнер А.А., Волков А.Г., Филанович А.Н. Влияние фононного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного δ -плутония // Фундаментальные свойства плутония. Сборник тезисов XI Международного семинара: 12-16 сентября, 2011. - Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2011. - 242 с. - С. 180.
13. Повзнер А.А., Филанович А.Н., Конева Е.С. Влияние спинового и решеточного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитных металлов // Физические свойства металлов и сплавов: сборник тезисов докладов VI Всероссийской научно-технической конференции: 17-19 октября, 2011. - Екатеринбург: УрФУ, 2011. - С. 44.

Список литературы

1. Верховский С.В., Архипов В.Е, Зуев Е.Н. и др. Особенности магнитного состояния f-электронов в стабилизированной δ -фазе сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ // Письма в ЖЭТФ. - 2005. - Т. 82. - В. 3. - С. 154.

2. McCall S. K., Fluss M. J., Chung B. W., McElfresh M. W., Jackson D. D., Chapline G. F. Emergent magnetic moments produced by self-damage in plutonium // PNAS. - 2006. - V. 103. - N. 46. - P. 17179-17183.
3. Migliori A., Mihut I., Betts J.B., Ramos M., Mielke C., Pantea C., Miller D. Temperature and time-dependence of the elastic moduli of Pu and Pu–Ga alloys // J. Alloys Compd. - 2007. - V. 444-445. - P. 133-137.
4. Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density functional theory. - Berlin: “Springer-Verlag”, 1990. - 302 p.
5. Singh D.J., Nordstrom L. Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method. - New York, “Springer”, 2006. - 131 p.
6. Elk. Программный пакет, реализующий полнопотенциальный метод FP-LAPW+lo., <http://elk.sourceforge.net>.
7. Lashley J. C., Lawson A., McQueeney R. J., Lander G. H. Absence of magnetic moments in plutonium // Phys. Rev. B. - 2005. - V. 72. - 054416.
8. Shorikov A. O., Lukoyanov A. V., Korotin M. A., V. I. Anisimov. Magnetic state and electronic structure of the δ and α phases of metallic Pu and its compounds // Phys. Rev. B. - 2005. - V. 72. - 024458.
9. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. Термодинамический подход к описанию металлических твердых тел // ЖТФ. - 2006. - Т. 76. - Вып. 2. - С. 69-78.
10. Solontsov A., Antropov V. P. Effects of Spin Fluctuations and Anomalous Thermal Expansion of d-Pu // Phys. Rev. B. - 2010. - V. 81. - 214402.

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Плоская печать

Тираж 80

Заказ №

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО УрФУ

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19